

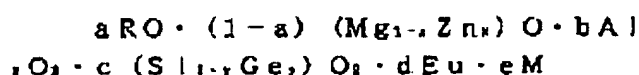
LUMINOUS PHOSPHOR

Patent number: JP2000212557
Publication date: 2000-08-02
Inventor: UEHARA SUSUMU; FU KETSU; OCHI YASUO
Applicant: OHARA KK
Classification:
- International: C09K11/64; C09K11/66
- european:
Application number: JP19990019817 19990128
Priority number(s): JP19990019817 19990128

Report a data error here

Abstract of JP2000212557

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a luminous phosphor activated with bivalent europium, having a specific chemical compositional formula, thus attaining long afterglow time/high afterglow luminance compared to conventional silicate-based luminous phosphors, presenting diversified luminescent colors ranging from blue to yellowish green colors, therefore useful for e.g. night signs. **SOLUTION:** This luminous phosphor is such one as to be activated with bivalent europium and have a chemical composition of the formula (R is at least one element selected from the group consisting of Ca, Sr and Ba; M is a coactivator, being at least one element selected from the group consisting of Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y; $0.4 \leq (a) \leq 0.9$; $0.00001 \leq b \leq 0.30$; $0.25 \leq c \leq 1.5$; $0.00001 \leq d \leq 0.2$; $0.00001 \leq e \leq 0.2$; $0 \leq x < 1.0$; $0 \leq y < 1.0$). This luminous phosphor is obtained by the following process: appropriate amounts of respective specified stocks are weighed, mixed together, put into an alumina crucible, and then burned at 950-1,500 deg.C for 1-12 h in a reductive atmosphere.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212557

(P2000-212557A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 K 11/64	C Q E	C 0 9 K 11/64	4 H 0 0 1
11/66	C Q E	11/66	C Q E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-19817

(22) 出願日 平成11年1月28日 (1999.1.28)

(71) 出願人 000128784

株式会社オハラ

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号

(72) 発明者 上原 進

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(72) 発明者 傅 杰

神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内

(74) 代理人 100070747

弁理士 坂本 徹 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄光性蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 従来の $ZnS:Cu$ 硫化物蓄光性蛍光体よりも、高残光輝度でありながら、長残光時間をも実現した、蓄光性蛍光体を提供する。

【解決手段】 2価のユーロビウムで賦活され、その化学組成式が $aRO \cdot (1-a)(Mg_{1-x}Zn_x)O \cdot bAl_2O_3 \cdot c(Si_{1-y}Ge_y)O_2 \cdot dEu \cdot eM$ (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mは共賦活剤で、Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Yからなる群から選ばれる少なくとも1種である) で示される蓄光性蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2価のユーロピウムで賦活され、化学組成式が $a\text{RO} \cdot (1-a) (\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x) \text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c (\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y) \text{O}_2 \cdot d\text{Eu} \cdot e\text{M}$ (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mは共賦活剤で、Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Yからなる群から選ばれる少なくとも1種である) で示され、a, b, c, d, e, x, yはそれぞれ $0.4 \leq a \leq 0.9$, $0.00001 \leq b < 0.30$, $0.25 \leq c \leq 1.5$, $0.00001 \leq d \leq 0.2$, $0.00001 \leq e \leq 0.2$, $0 \leq x < 1.0$, $0 \leq y < 1.0$ の範囲にあることを特徴とする蓄光性蛍光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は2価のユーロピウムで賦活され、化学組成式が $a\text{RO} \cdot (1-a) (\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x) \text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c (\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y) \text{O}_2 \cdot d\text{Eu} \cdot e\text{M}$ (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mは共賦活剤で、Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Yからなる群から選ばれる少なくとも1種である) で示され、長残光時間・高残光輝度で、発光波長の多様な蓄光性蛍光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 蛍光は物質が外部からの刺激(励起)によって可視域付近の光を発する現象であり、蛍光灯・放電ランプ・CRT(Cathode Ray Tube)いわゆるブラウン管等の発光がこれである。蛍光を発する物質を蛍光体というが、励起停止後に目に感じられる程度の時間(0.1秒程度)の蛍光が続く場合、これを燐光と呼ぶ。また、燐光の続く時間、すなわち残光時間が室温で数時間に及ぶような長残光性を持つ蛍光体を、蓄光性蛍光体と呼んでいる。

【0003】 蓄光性蛍光体として実用化され、現在主流となっているのは $\text{ZnS}:\text{Cu}$ に代表される硫化物系蓄光性蛍光体である。 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 硫化物蓄光性蛍光体は数十年前から実用化されているが、残光時間はせいぜい3時間程度で短いという問題点がある。また、この蓄光性蛍光体は日光に含まれる紫外線ならびに、大気中に含まれる水分により、 $\text{ZnS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$ なる分解反応が生じて蓄光体自体が黒化し、短期間で残光機能が著しく低下するという致命的な欠点を持っている。更

には、短い残光時間を補うために、放射性物質を含有させる場合もあり、人体や環境に対して有害であるという短所もあった。そのため、この種の蓄光性蛍光体は主に夜光時計や屋内の夜間表示等、非常に限られた用途にしか使用されていなかった。

【0004】 最近、珪酸塩を主体にした新規な蓄光性蛍光体(特開平9-194833号、特開平9-241631号)が開発された。この蓄光性蛍光体は従来の硫化物系と比較して、高残光輝度で残光時間が長く、酸化物であるために化学的耐久性にも優れるという特性を持ち合わせている。このため、既存の夜光時計や屋内の夜間表示等の用途に加えて、防災標識・位置認識用危険防止の表示・装飾品等の幅広い用途が期待できる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このように蓄光性蛍光体の応用分野が拡大するにつれて、要望に応じた特性の改善が必要である。その中でも残光輝度と残光時間のさらなる向上が強く望まれている。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記課題を解決するために、2価のユーロピウムで賦活され、その化学組成式が $a\text{RO} \cdot (1-a) (\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x) \text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c (\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y) \text{O}_2 \cdot d\text{Eu} \cdot e\text{M}$ (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mは共賦活剤で、Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Yからなる群から選ばれる少なくとも1種である) で示される蓄光性蛍光体を提供しようとするものである。

【0007】 前記珪酸塩蓄光性蛍光体(特開平9-194833号)の主体となる結晶相はオケルマナイト($\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{Si}_2\text{O}_7)$)と呼ばれる鉱物で、この結晶構造は Si_2O_7 の双ピラミッドと MgO_4 四面体がO共有で(Si_2MgO_7)層を造り、層間にCaが8配位で入っている。この層間のCa位置にはSr, Baが固溶でき、オケルマナイトと同形の構造となる。一方、ゲーレンナイト($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$)と呼ばれる鉱物が一般に知られている。この結晶構造は、(Al, Si) $_2\text{O}_7$ の双ピラミッドと AlO_4 四面体がO共有で(SiAl_2O_7)層を造り、層間にCaが8配位で入っている。この層間のCa位置にもSr, Baが固溶でき、ゲーレンナイトと同形の構造となる。これら2つの結晶相を端成分として、Alが連続的に固溶した結晶構造をメリライトという。すなわち、(Al, Si) $_2\text{O}_7$ の双ピラミッドと(Mg, Al) $_4\text{O}_4$ 四面体がO共有で($\text{Si}, \text{Al}, \text{Mg}$) $_3\text{O}_7$ 層を造り、層間にCa, Sr, Baが8配位で入る。我々は、このメリライト型構造を母結晶とし、2価のユーロピウムを賦活剤とすることで課題を解決することが可能な蓄光性蛍光体を見出し、本

発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、請求項1に記載の蓄光性蛍光体は、2価のユーロピウムで賦活され、その化学組成式が $a\text{RO} \cdot (1-a)(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c(\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y)\text{O}_2 \cdot d\text{Eu} \cdot e\text{M}$ (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、Mは共賦活剤で、Nb, Zr, Bi, Mn, Sn, In, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc, Yからなる群から選ばれる少なくとも1種である)で示され、a, b, c, d, e, x, yはそれぞれ

$$0.4 \leq a \leq 0.9,$$

$$0.00001 \leq b < 0.30,$$

$$0.25 \leq c \leq 1.5,$$

$$0.00001 \leq d \leq 0.2,$$

$$0.00001 \leq e \leq 0.2,$$

$$0 \leq x < 1.0,$$

$0 \leq y < 1.0$ の範囲にあることを特徴とする蓄光性蛍光体である。

【0009】本発明の蓄光性蛍光体において、aはRO (但し、RはBa, Sr, Caからなる群から選ばれる少なくとも1種である)の組成比を、(1-a)はMgOおよび/またはZnOの組成比を、bは Al_2O_3 の組成比を、cは SiO_2 および/または GeO_2 の組成比を示すものである。a, b, cの範囲が、 $0.4 \leq a \leq 0.9$, $0.00001 \leq b < 0.30$, $0.25 \leq c \leq 1.5$ においてメリライト型構造となり、高残光輝度・長残光時間の蓄光性蛍光体を得ることができる。RにおいてBa, Sr, Caの比を変化させることにより、青色～黄緑色の幅広い発光色を有する蓄光性蛍光体となる。具体的には、Sr単独では青色発光であり、SrをCaで徐々に置換することで発光波長は長波長側へシフトし、SrをBaで徐々に置換することで発光波長は短波長側へシフトする。また、 Al_2O_3 の組成比を変化させることによって発光波長をシフトさせることができ、所望の発光色を有する蓄光性蛍光体を得ることができる。

【0010】dは賦活剤の濃度を示すもので、 $0.00001 \leq d \leq 0.2$ の範囲でなければならない。d < 0.00001では光吸収が悪くなり十分な残光輝度が得られず、逆にd > 0.2では濃度消光を起こし、残光輝度が低下する。好ましくは、 $0.00005 \leq d \leq 0.1$ 、特に好ましくは、 $0.0001 \leq d \leq 0.05$ の範囲である。

【0011】eは共賦活剤の濃度を示すもので、 $0.00001 \leq e \leq 0.2$ の範囲でなければならない。e < 0.00001では残光時間と残光輝度を増大させる効果が乏しく、逆にe > 0.2では残光輝度が次第に低下する。好ましくは、 $0.0001 \leq e \leq 0.15$ 、特に好ましくは $0.002 \leq e \leq 0.10$ の範囲である。

【0012】xはMgをZnで置換するときの置換率を示すもので、Mgの一部をZnに置換することによっても、長残光時間・高残光輝度を実現できる。尚、Mgは必須成分でZnによる置換は部分置換であるが、より良好な前記特性を得ようとするならば、 $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $0 \leq x \leq 0.2$ の範囲である。

【0013】yはSiをGeで置換するときの置換率を示すもので、Siの一部をGeに置換することによっても、長残光時間・高残光輝度を実現できる。尚、Siは必須成分でGeによる置換は部分置換であるが、より良好な前記特性を得ようとするならば、 $0 \leq y \leq 0.5$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $0 \leq y \leq 0.2$ の範囲である。

【0014】また、本発明の蓄光性蛍光体を合成する際に、フラックスとして硼酸、リン酸二水素アンモニウムなどのリン酸塩などを添加することができる。その最適な添加量はmol%で0.05～8%の範囲である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の蓄光性蛍光体の原料は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物などを使用することができる。これらの原料を所定量秤量しボールミルなどで十分に混合した後、アルミナるつぽに入れて、水素ガスなどの還元雰囲気中、950～1500℃で1～12時間焼成する。場合によっては、得られた焼成物を粉碎し再焼成することもでき、これを2回以上繰り返すこともできる。その場合には、途中の焼成は酸化雰囲気でも良く、最終の焼成において還元雰囲気であればよい。

【0016】セラミックス粉体の合成方法は、ゾルゲル法、湿式合成法(共沈法)などが知られている。本発明の蓄光性蛍光体もこれらの方法で合成することが可能であり、本発明の請求項に記載された組成範囲内であれば一般的なセラミックス粉体の合成法により作ることができ、上述した固相反応法に限定されるものではない。以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0017】

【実施例】

【実施例1】

SrCO_3	6.194 g
MgO	0.761 g
Al_2O_3	0.214 g
SiO_2	2.395 g
H_3BO_3	0.259 g
Eu_2O_3	0.015 g
Tm_2O_3	0.162 g

上記の配合組成の原料を十分混合し、アルミナるつぽに入れて97% N_2 +3% H_2 の混合ガス気流中で1350℃で3時間焼成し、化学組成式 $0.690\text{SrO} \cdot 0.310\text{MgO} \cdot 0.0345\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.656\text{Si}$

$O_2 \cdot 0.0345B_2O_3 \cdot 0.00138Eu \cdot 0.0138Tm$ となる蓄光性蛍光体を得た。

【0018】この蓄光性蛍光体を蛍光灯の光で励起し、照射停止1分後における発光スペクトルを図1に示す。測定は、分光蛍光光度計を用いて行った。発光ピーク波長は480nm付近にあり、目視で青色の発光が観察された。また、発光波長480nmにおいて測定した励起スペクトルを図2に示す。このスペクトルから、励起波長が可視域まで広がっており、太陽光や蛍光灯などの光で容易に励起されることが分かる。

【0019】実施例1および比較例Aの蓄光性蛍光体を蛍光灯を用いて2001xで20分間励起し、励起停止直後からの残光輝度の経時変化を図3に示す。測定は輝度計(LS-100、ミノルタ株式会社)を用いて行った。この図より、実施例1の蓄光性蛍光体は比較例Aよ

りも高輝度で残光時間が長いことが分かる。なお、比較例Aはオケルマイト組成の蓄光性蛍光体である。

【0020】実施例1と同様の発光色を示す実施例2〜5と比較例Aを、実施例1と同様の方法で作製した。これらの組成を表1に示す。組成式は各実施例について2通り示しており、上段が化学組成式、下段が結晶構造と対応した形で書かれている。各々の蓄光性蛍光体に対して蛍光灯を用いて2001xで20分間励起し、励起停止直後からの残光輝度を輝度計で測定した。表1に示した相対残光輝度は、励起停止10分後の残光輝度において、比較例Aの残光輝度を100として表した相対値である。

【0021】

【表1】

実施例	組成式	相対残光輝度(%)
1	$0.690SrO \cdot 0.310MgO \cdot 0.0345Al_2O_3 \cdot 0.656SiO_2 \cdot 0.0345B_2O_3 \cdot 0.00138Eu \cdot 0.0138Tm$ $Sr_2Mg_{0.3}Al_{0.7}Si_{1.1}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	350
2	$0.669SrO \cdot 0.331MgO \cdot 0.00335Al_2O_3 \cdot 0.666SiO_2 \cdot 0.00335B_2O_3 \cdot 0.00134Eu \cdot 0.0134Tm$ $Sr_2Mg_{0.3}Al_{0.7}Si_{1.1}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	200
3	$0.714SrO \cdot 0.286MgO \cdot 0.0714Al_2O_3 \cdot 0.643SiO_2 \cdot 0.0357B_2O_3 \cdot 0.00143Eu \cdot 0.0143Tm$ $Sr_2Mg_{0.3}Al_{0.7}Si_{1.1}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	375
4	$0.741SrO \cdot 0.259MgO \cdot 0.111Al_2O_3 \cdot 0.630SiO_2 \cdot 0.0371B_2O_3 \cdot 0.00148Eu \cdot 0.0148Tm$ $Sr_2Mg_{0.3}Al_{0.7}Si_{1.1}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	275
5	$0.709SrO \cdot 0.231MgO \cdot 0.154Al_2O_3 \cdot 0.615SiO_2 \cdot 0.0385B_2O_3 \cdot 0.00154Eu \cdot 0.0154Tm$ $Sr_2Mg_{0.3}Al_{0.7}Si_{1.1}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	200
比較例A	$0.667SrO \cdot 0.333MgO \cdot 0.667SiO_2 \cdot 0.0333B_2O_3 \cdot 0.00133Eu \cdot 0.0133Tm$ $Sr_2MgSi_2O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$	100

【0022】実施例5および比較例Aについて、X線回折測定を行い、得られたスペクトルを図4に示す。この図から、実施例5の回折角度は比較例Aと明瞭に異なっており、比較例Aとは別の構造、すなわちメリライト型構造となっていることが分かる。

【0023】表1に示した各実施例および比較例Aにおいて、結晶構造で表した組成式を $Sr_2Mg_{1-n}Al_{2n}Si_{12-n}O_7 \cdot 0.1B_2O_3 \cdot 0.004Eu \cdot 0.040Tm$ として一般化して示し、このnに対して相対残光輝度をプロットしたものを図5に示す。このnは、オケルマナイト組成に対するゲーレンナイト組成の置換率を表している。この図から明らかのように、オケルマナイト(n=0)組成の残光輝度よりメリライト組成(0<n<1)の残光輝度が高くなっており、n=0.2で最大

の3.75倍、n=0.4においてもなお2倍高い残光輝度になっている。

【0024】

【実施例6】

$SrCO_3$	4.889g
$CaCO_3$	1.105g
MgO	0.801g
Al_2O_3	0.225g
SiO_2	2.521g
H_3BO_3	0.273g
Eu_2O_3	0.016g
Tm_2O_3	0.170g

上記の配合組成の原料を十分混合し、アルミナるつぽに入れて97%N₂+3%H₂の混合ガス気流中で1300

℃で3時間焼成し、化学組成式 $0.518\text{SrO} \cdot 0.173\text{CaO} \cdot 0.310\text{MgO} \cdot 0.0345\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.656\text{SiO}_2 \cdot 0.0345\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.0138\text{Eu} \cdot 0.0138\text{Tm}$ となる蓄光性蛍光体を得た。

【0025】この蓄光性蛍光体を蛍光灯の光で励起し、励起停止1分後における発光スペクトルを図6に示す。測定は、分光蛍光光度計を用いて行った。発光ピーク波長は490nm付近にあり、目視で青緑色の発光が観察された。

【0026】実施例6と同様の方法で実施例7～14を作製した。これらの組成を表2に示す。各々の蓄光性蛍光体に対して蛍光灯を用いて200lxで20分間励起し、励起停止直後からの残光輝度を輝度計で測定した。表に示した相対残光輝度は、励起停止10分後の残光輝度において、比較例Bの残光輝度を100として表した相対値である。

【0027】

【表2】

実施例	組成式	相対残光輝度(%)
6	$0.690(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 0.310\text{MgO} \cdot 0.0345\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.656\text{SiO}_2 \cdot 0.0345\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00138\text{Eu} \cdot 0.0138\text{Tm}$	600
7	$0.714(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 0.286\text{MgO} \cdot 0.0714\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.643\text{SiO}_2 \cdot 0.0357\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00143\text{Eu} \cdot 0.0143\text{Tm}$	560
8	$0.769(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 0.231\text{MgO} \cdot 0.154\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.615\text{SiO}_2 \cdot 0.0385\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00154\text{Eu} \cdot 0.0154\text{Tm}$	360
9	$0.667(\text{Sr}_{0.50}\text{Ca}_{0.50})\text{O} \cdot 0.333\text{MgO} \cdot 0.667\text{SiO}_2 \cdot 0.0333\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00133\text{Eu} \cdot 0.0133\text{Tm}$	120
10	$0.714(\text{Sr}_{0.50}\text{Ca}_{0.50})\text{O} \cdot 0.286\text{MgO} \cdot 0.0714\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.643\text{SiO}_2 \cdot 0.0357\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00143\text{Eu} \cdot 0.0143\text{Tm}$	800
11	$0.667(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot 0.333\text{MgO} \cdot 0.667\text{SiO}_2 \cdot 0.0333\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00133\text{Eu} \cdot 0.0133\text{Tm}$	140
12	$0.714(\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.75})\text{O} \cdot 0.286\text{MgO} \cdot 0.0714\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.643\text{SiO}_2 \cdot 0.0357\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00143\text{Eu} \cdot 0.0143\text{Tm}$	900
13	$0.714\text{SrO} \cdot 0.286(\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O} \cdot 0.0714\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.643\text{SiO}_2 \cdot 0.0357\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00143\text{Eu} \cdot 0.0143\text{Tm}$	200
14	$0.714(\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25})\text{O} \cdot 0.286\text{MgO} \cdot 0.0714\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.643\text{SiO}_2 \cdot 0.0357\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00143\text{Eu} \cdot 0.0143\text{Tm}$	220
比較例B	$0.667(\text{Sr}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{O} \cdot 0.333\text{MgO} \cdot 0.667\text{SiO}_2 \cdot 0.0333\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.00133\text{Eu} \cdot 0.0133\text{Tm}$	100

【0028】実施例10、12、14の蓄光性蛍光体について測定した発光スペクトルをそれぞれ図7、8、9に示す。測定は蛍光灯で励起し、励起停止1分後の発光スペクトルを分光蛍光光度計により行った。図7では発光ピーク波長が505nmにあり、目視で緑色発光が観察された。図8では発光ピーク波長が520nmにあり、目視で黄緑色発光が観察された。図9では発光ピーク波長が468nmにあり、目視で濃青色発光が観察された。このように、SrをCa、Baで置換することにより、青色から黄緑色までの多様な発光を実現できる。

【0029】

【発明の効果】本発明は上述したように構成され、以下に記載される効果がある。本発明による蓄光性蛍光体は、従来の珪酸塩蓄光性蛍光体に比べて長残光時間・高残光輝度を実現し、青色から黄緑色までの多様な発光色を有しているため、幅広い用途に提供可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の光励起停止1分後における発光スペクトルである。

【図2】実施例1の発光波長480nmにおける励起スペクトルである。

【図3】実施例1および比較例Aの残光輝度の経時変化を示したグラフである。

【図4】実施例5および比較例AのX線回折図である。

【図5】 $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-n}\text{Al}_2\text{Si}_{2-n}\text{O}_7 \cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.004\text{Eu} \cdot 0.040\text{Tm}$ におけるnに対して励起停止10分後の相対残光輝度をプロットしたグラフである。

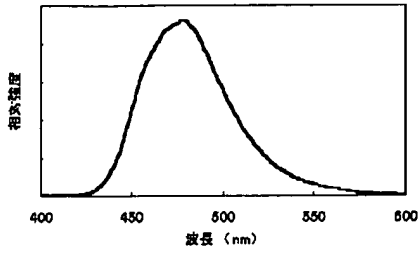
【図6】実施例6の光励起停止1分後における発光スペクトルである。

【図7】実施例10の光励起停止1分後における発光スペクトルである。

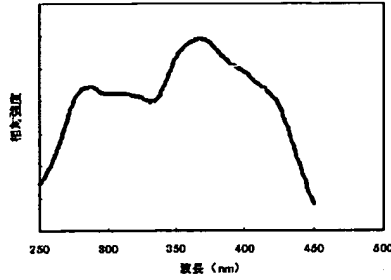
【図8】実施例12の光励起停止1分後における発光スペクトルである。

【図9】実施例14の光励起停止1分後における発光スペクトルである。

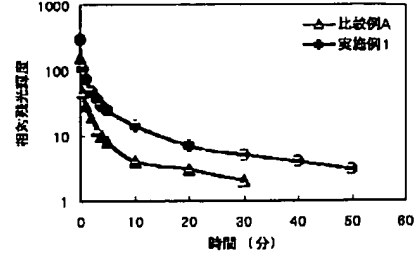
【図1】



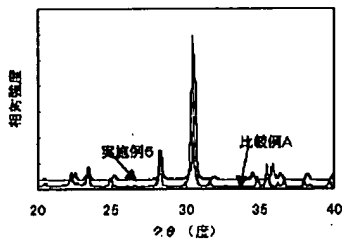
【図2】



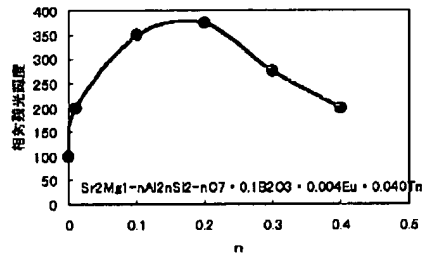
【図3】



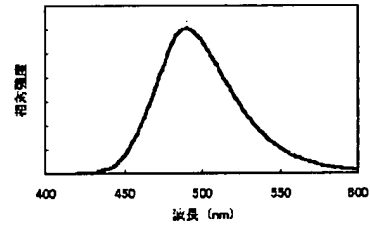
【図4】



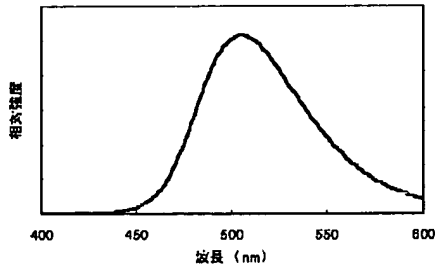
【図5】



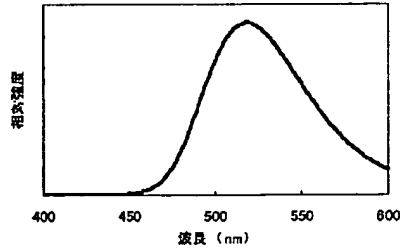
【図6】



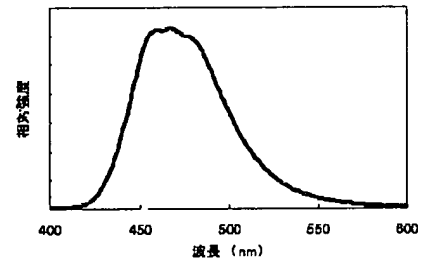
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 越智 康雄
神奈川県相模原市小山1丁目15番30号 株
式会社オハラ内

Fターム(参考) 4H001 CA04 XA08 XA12 XA13 XA14
XA20 XA30 XA32 XA38 XA56
YA21 YA25 YA39 YA40 YA41
YA49 YA50 YA57 YA58 YA59
YA60 YA62 YA63 YA64 YA65
YA66 YA67 YA68 YA69 YA70
YA71 YA83